

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **2004-163191**(43)Date of publication of application : **10.06.2004**

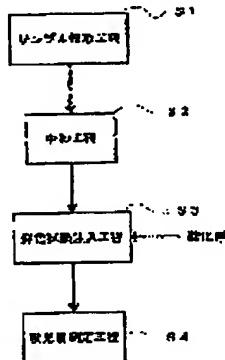
(51)Int.Cl.

**G01N 31/00****G01N 21/64****G01N 21/77****G01N 21/78****G01N 31/22****G01N 33/20****G01N 35/08**(21)Application number : **2002-327720**(71)Applicant : **ADOTEKKU KK**(22)Date of filing : **12.11.2002**(72)Inventor : **SAITO TADASHI**  
**MOTOMIZU SHOJI****(54) METAL DETECTION METHOD AND DEVICE THEREFOR**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a novel method and a novel detector capable of detecting, in a real time, metals contained in a chemical used in a semiconductor manufacturing process.

**SOLUTION:** A sample is collected from the chemical every prescribed time, and the sample is neutralized to measure absorbance using a coloring reagent. A flow injection analytical method is applicable by the method since allowing an in-line execution over the whole process, and the presence of the metals is confirmed in the real time.



JP 2004-163191 A 2004.6.10

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-163191

(P2004-163191A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 31/00	GO 1 N 31/00	U 2 G 0 4 2
GO 1 N 21/64	GO 1 N 31/00	T 2 G 0 4 3
GO 1 N 21/77	GO 1 N 21/64	Z 2 G 0 5 4
GO 1 N 21/78	GO 1 N 21/77	B 2 G 0 5 5
GO 1 N 31/22	GO 1 N 21/78	Z 2 G 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-327720 (P2002-327720)  
 (22) 出願日 平成14年11月12日 (2002.11.12)

(71) 出願人 501210065  
 アドテック株式会社  
 東京都千代田区内神田2-14-12  
 (74) 代理人 100083839  
 弁理士 石川 泰男  
 (72) 発明者 齋藤 正  
 東京都千代田区内神田2-14-12 サカ  
 ビル11 アドテック株式会社内  
 (72) 発明者 本水 昌二  
 岡山県岡山市福泊27-6  
 Fターム(参考) 2G042 AA01 BC07 BC08 BC10 CA02  
 CB03 DA02 DA03 DA07 DA08  
 FA01 FA02 FA04 FA11 FA13  
 FB02 GA01 GA04 GA05 HA07

最終頁に続く

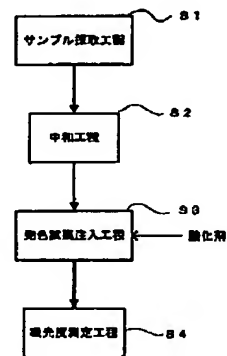
(54) 【発明の名称】 金属の検出方法、およびその装置

## (57) 【要約】

【課題】 半導体製造工程において使用される薬品中に含有される金属をリアルタイムで検出することができる新規な検出方法、および装置を提供する。

【解決手段】 薬品から一定時間毎にサンプルを採取するとともに、当該サンプルを中和させてから発色試薬を用いて吸光度測定を行う。この方法によれば、全ての工程をインラインで行うことが出来るため、フローインジェクション分析法を適応することができ、リアルタイムで金属の存在を確認することができる。

【選択図】 図1



(2)

JP 2004-163191 A 2004.6.10

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

半導体製造工程において使用される薬品中に含有される金属をリアルタイムで検出する方法であって、

当該方法は、

前記薬品から、一定時間毎にサンプルを採取するサンプル採取工程と、

前記サンプル採取工程で採取されたサンプルを中和して pH を調整する中和工程と、

前記中和工程後のサンプルに、金属イオンを触媒として酸化反応を起こすことにより発色を呈する発色試薬を注入する発色試薬注入工程と、

前記発色試薬注入工程後のサンプルの吸光度を測定する吸光度測定工程と、からなり、

前記吸光度測定工程を行うことにより得られた測定結果に基づき、前記薬品中の金属を検出することを特徴とする薬品中に含有する金属の検出方法。 10

## 【請求項 2】

前記金属が鉄であることを特徴とする請求項 1 に記載の金属の検出方法。

## 【請求項 3】

前記発色試薬注入工程において、発色試薬に加えて酸化剤も注入することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の金属の検出方法。

## 【請求項 4】

前記半導体製造工程において使用される薬品が、超純水、強酸又は強アルカリ試薬であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一の請求項に記載の金属の検出方法。 20

## 【請求項 5】

前記発色試薬注入工程後のサンプルの吸光度を測定する吸光度測定工程の代わりに蛍光光度を測定する蛍光光度測定工程を行うことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一の請求項に記載の金属の検出方法。

## 【請求項 6】

半導体製造工程において使用される薬品中に含有される金属をリアルタイムで検出することができる検出装置であって、

当該検出装置は、

前記薬品から、一定時間毎にサンプルを採取するサンプル採取手段と、

前記サンプル採取手段により採取されたサンプルと、当該サンプルを中和して pH を調整するための中和試薬とを混合して、当該サンプルを中和する中和手段と、 30

前記中和手段により中和されたサンプルと、金属イオンを触媒として酸化反応を起こすことにより発色を呈する発色試薬と、酸化剤と、を所定の割合で混合して、発色反応を起こさせる反応手段と、

前記反応装置により発色反応を呈したサンプルの吸光度を測定する吸光光度測定手段と、を有することを特徴とする金属の検出装置。

## 【請求項 7】

前記サンプル採取手段、中和手段、反応手段、および吸光光度測定手段は、それぞれ管体により接続されており、かつ、それぞれの手段は外部から不純物が混入しないように密閉系であることを特徴とする請求項 6 に記載の検出装置。 40

## 【請求項 8】

前記反応装置により発色反応を呈したサンプルの吸光度を測定する吸光光度測定手段の代わりに蛍光光度を測定する蛍光光度測定手段を有することを特徴とする請求項 6 又は請求項 7 に記載の検出装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体製造工程において使用される薬品中に含有される金属をリアルタイムで検出する方法、および装置に関する。

## 【0002】

50

(3)

JP 2004-163191 A 2004.6.10

## 【従来の技術】

半導体の製造工程では、通常フォトリソグラフィによる微細加工技術が用いられている。この加工技術の場合、微細な塵も加工阻害要因となるために極度に嫌われ無塵室での加工が行われている。また同時に、この加工技術で使用する薬品の金属不純物汚染が起ると、製品性能や製造歩留まりに深刻な悪影響を与えるため、極めて高純度の薬品類が使用されているとともに、この薬品類に関する品質管理にも細心の注意が要求されている。

## 【0003】

半導体製造工程において使用される薬品は、強酸、強アルカリのものが多く、従って、当該薬品中の超微量金属（特に鉄）をリアルタイムで検出することは困難であった。

## 【0004】

従って、現在においては、サンプルを採取し、当該サンプルに適切な処理をしてから原子吸光法などの機器分析法を用いて測定、検出している。

## 【0005】

なお、出願時に記載すべき先行技術文献情報はない。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、原子吸光法などの機器分析法では、今、実際に使用されている薬品中に金属が含有されているかどうかをリアルタイムで知ることができず、また当該測定には、多くの費用と人員を必要とされるため改良が望まれている。

## 【0007】

本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、半導体製造工程において使用される薬品中に含有される金属をリアルタイムで検出することができる新規な検出方法、および装置を提供することを主たる課題とする。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための本発明の第1の観点では、半導体製造工程において使用される薬品中に含有される金属をリアルタイムで検出する方法は、前記薬品から、一定時間毎にサンプルを採取するサンプル採取工程と、前記サンプル採取工程で採取されたサンプルを中和してpHを調整する中和工程と、前記中和工程後のサンプルに、金属イオンを触媒として酸化反応を起こすことにより発色を呈する発色試薬を注入する発色試薬注入工程と、前記発色試薬注入工程後のサンプルの吸光度を測定する吸光度測定工程と、からなり、前記吸光度測定工程を行うことにより得られた測定結果に基づき、前記薬品中の金属を検出する。

## 【0009】

この方法によれば、薬品から一定時間毎にサンプルを採取するとともに、当該サンプルを中和させてから発色試薬を用いて吸光度測定を行うので、薬品が強酸、強アルカリであっても金属の検出が可能となる。また、この方法によれば全ての工程をインラインで行うことが出来るため、フローインジェクション分析法を適応することができ、リアルタイムで金属の存在を確認することができる。

## 【0010】

前記検出方法の一態様では、前記検出する金属が鉄であってもよい。

## 【0011】

半導体の製造規模が大きい場合、使用される薬品については、大型受入・集中供給システムが採用されている。このシステムにおいては、薬品流通管が用いられており当該管を薬品が腐食等した場合には当該管の材質たる鉄が試薬中に溶出されることが多い。従って、鉄は半導体製造工程において用いられる薬品に不純物として含有される可能性が最も高い金属の一つであり、これを検出することにより薬品の高純度維持を図ることができる。

## 【0012】

前記検出法の別の態様では、前記発色試薬注入工程において、発色試薬に加えて酸化剤も注入してもよい。

(4)

JP 2004-163191 A 2004.6.10

## 【0013】

本発明の方法で用いる発色試薬は、薬品中の金属を触媒として酸化反応を起こすことにより発色するものである。このような発色試薬を用いる場合には、発色試薬に加えて酸化剤を注入することにより酸化反応を促進することができるので、高感度に金属の検出をすることができる。

## 【0014】

前記検出法のさらに別の態様では、前記半導体製造工程において使用される薬品が、超純水、強酸又は強アルカリ試薬であってもよい。

## 【0015】

前記検出方法は中和工程を有しているため、このような超純水、強酸又は強アルカリ試薬であっても高感度で検出することができる。 10

## 【0016】

前記検出法のさらに別の態様では、前記発色試薬注入工程後のサンプルの吸光度を測定する吸光度測定工程の代わりに蛍光光度を測定する蛍光光度測定工程としてもよい。

## 【0017】

本発明の他の観点では、半導体製造工程において使用される薬品中に含有される金属をリアルタイムで検出することができる検出装置は、前記薬品から、一定時間毎にサンプルを採取するサンプル採取手段と、前記サンプル採取手段により採取されたサンプルと、当該サンプルを中和してpHを調整するための中和試薬とを混合して、当該サンプルを中和する中和手段と、前記中和手段により中和されたサンプルと、金属イオンを触媒として酸化反応を起こすことにより発色を呈する発色試薬と、酸化剤と、を所定の割合で混合して、発色反応を起こさせる反応手段と、前記反応装置により発色反応を呈したサンプルの吸光度を測定する吸光度測定手段と、を有する。 20

## 【0018】

また、前記検出装置の他の態様としては、前記サンプル採取手段、中和手段、反応手段、および吸光度測定手段は、それぞれ管体により接続されており、かつ、それぞれの手段は外部から不純物が混入しないように密閉系であることが望ましい。

## 【0019】

さらに、前記検出装置の別の態様としては、前記反応装置により発色反応を呈したサンプルの吸光度を測定する吸光度測定手段の代わりに蛍光光度を測定する蛍光光度測定手段を有してもよい。 30

## 【0020】

これらの装置によれば、前記方法を実現することができる。

## 【0021】

## 【発明の実施の形態】

以下に、本発明の金属の検出方法、及び装置について図面を用いて詳細に説明する。

## 【0022】

## 【金属の検出方法】

図1は、本発明の方法の工程を説明するフローチャート図である。

## 【0023】

図1に示すように、本発明の方法は、半導体工程において使用される薬品から、一定時間毎にサンプルを採取するサンプル採取工程（ステップS1）と、前記サンプル採取工程で採取されたサンプルを中和してpHを調整する中和工程（ステップS2）と、前記中和工程後のサンプルに、金属イオンを触媒として酸化反応を起こすことにより発色を呈する発色試薬を注入する発色試薬注入工程（ステップS3）と、前記発色試薬注入工程後のサンプルの吸光度を測定する吸光度測定工程（ステップS4）と、からなる。 40

## 【0024】

以下に各工程について説明する。

## 【0025】

(1) サンプル採取工程 50

(5)

JP 2004-163191 A 2004.6.10

サンプル採取工程 S 1 は、被検出溶液たる薬品中から一定時間毎にサンプルを採取する工程である。

【0026】

本発明の被検出溶液たる薬品としては、半導体製造工程において使用される薬品であればよく、具体的には、超純水、強酸、弱酸及び強アルカリ、弱アルカリ薬品のいずれであっても、金属の検出が可能である。具体的には、強酸薬品としては、塩酸、硫酸、硝酸、又はこれらを混合したものなど、弱酸薬品としては、酢酸、フッ酸、リン酸などを挙げることができる。また、強アルカリ薬品としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、又はこれらを混合したものなど、弱アルカリ薬品としては、アンモニア水などを挙げることができる。

10

【0027】

このサンプル採取工程 S 1 については、一定時間毎に一定量のサンプルを採取することができればよく、その具体的方法は特に限定されることはない。

【0028】

(2) 中和工程

中和工程 S 2 とは、採取したサンプルに中和剤を注入することにより中和させる工程である。

【0029】

この中和工程 S 2 において用いられる中和剤は、被検出溶液たる薬品の種類及び pH により適宜選択して使用すればよい。例えば、被検出溶液が塩酸の場合には、アンモニア水や水酸化ナトリウムを好適に用いることができ、また被検出溶液が水酸化カリウムの場合には、塩酸や酢酸などを好適に用いることができる。

20

【0030】

(3) 発色試薬注入工程

発色試薬注入工程 S 3 とは、中和されたサンプル中に、金属イオンを触媒として酸化反応を起こすことにより発色を呈する発色試薬を注入する工程である。

【0031】

本発明においては、検出しようとする金属に合わせて様々な発色試薬を用いることができる。例えば、薬品中の鉄を検出する場合には、発色試薬としては N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミンや還元体のマラカイトグリーン、メチレンブルーなどを好適に用いることができ、また、銅、マンガン、コバルトなどもこれらの試薬を用いて、温度、pH、濃度などの条件を変えることにより検出することができる。

30

【0032】

また、本発明においては、発色試薬注入工程 S 3 において前記発色試薬に加えて酸化剤を注入することができる。本発明において使用される発色試薬は酸化反応により発色を呈する試薬であるため、当該酸化反応を促進することにより感度を上げることができるからである。

【0033】

注入する酸化剤については、本発明は特に限定しないが、例えば、発色試薬として、N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミンを用いた場合には、酸化剤としては過酸化水素が好適である。

40

【0034】

(4) 吸光度測定工程

吸光度測定工程とは、前記発色試薬注入工程 S 3 後のサンプルの吸光度を測定する工程であり、当該測定結果により被検出溶液たる薬品中に金属が存在しているか否かを判断することができる。

【0035】

本発明の方法において、吸光度測定の具体的な方法は特に限定されることなく、従来公知の検出装置などを用いることができる。また測定波長についても前記発色試薬により適宜設定すればよい。例えば、発色試薬として N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミンを

50

(6)

JP 2004-163191 A 2004.6.10

用いた場合には、測定波長は510nm、又は530nmである。

【0036】

また、発色試薬との関係により、吸光度ではなく蛍光光度を測定することにより金属を検出することも可能である。

【0037】

〔検出装置〕

次に本発明の検出装置について説明する。

【0038】

図2は本発明の検出装置の概略構成図である。

【0039】

この検出装置1は、フローインジェクション分析装置の一種であり、半導体製造工程において使用される薬品から、一定時間毎にサンプルを採取するサンプル採取手段2と、前記サンプル採取手段により採取されたサンプルと、当該サンプルを中和してpHを調整するための中和試薬とを混合して、当該サンプルを中和する中和手段3と、前記中和手段により中和されたサンプルと、金属イオンを触媒として酸化反応を起こすことにより発色を呈する発色試薬と、酸化剤と、を所定の割合で混合して、発色反応を起こさせる反応手段4と、前記反応装置により発色反応を呈したサンプルの吸光度を測定する吸光光度測定手段5と、を有している。

【0040】

図2に示すように、サンプル採取手段2は、半導体製造工程において使用される薬品が流通している薬品流通管100に設けられており、当該薬品流通管100から一定時間毎に一定量のサンプルSを採取するようになっている。

【0041】

そしてサンプル採取手段2により採取されたサンプルは、サンプル流通管5に流入される。サンプル流通管5は中和手段3として機能する中和管7に接続されている。

【0042】

中和試薬Nは、例えば樹脂製の試薬バック8に封入されており、当該試薬バック8から延長される中和試薬流通管9により前記中和管7に注入される。このように中和試薬をはじめ、本発明の装置において使用される試薬を試薬バックに封入して使用することにより、装置外部から不純物が混入することを防止することができ、より感度の高い分析を行うことができる。

【0043】

中和手段3としての中和管7に流入されたサンプルSと中和試薬Nは、当該中和管7を流通する間に中和される。この際、中和管7に流入されるサンプルの流量、および中和試薬Nの流量を適宜調節することにより簡便に再現性よく中和をすることができる。

【0044】

中和管7は、自動切り替えバルブBに接続されている。当該自動切り替えバルブBには、サンプル保持管10が設けられており、当該サンプル保持管10内に一定量のサンプルが保持される。

【0045】

サンプル保持管10には、キャリアー流通管11も接続されており、当該キャリアー流通管11の端部にはキャリアーCを封入するための試薬バック8が接続されている。

【0046】

そして、キャリアーCをキャリアー流通管11に流入せしめながら、適当なタイミングで自動切り替えバルブBを切り替えることにより、キャリアーCはサンプル保持管10内に流入することとなり、その結果サンプル保持管10内に保持されたサンプルはキャリアーCに押し出されて、反応手段4としての反応管12へ流入される。

【0047】

反応管4の上流側には、当該反応管に金属イオンを触媒として酸化反応を起こすことにより発色を呈する発色試薬Rを流入するための発色試薬流通管13、酸化剤Oを流入するた

10

20

30

40

50

(7)

JP 2004-163191 A 2004.6.10

めの酸化剤流通管 14、および必要に応じて緩衝溶液 B を流入するための緩衝溶液流通管 15 が接続されている。そして、反応管 4 の下流側において、サンプル S、発色試薬 R、酸化剤 O、および必要に応じて用いられる緩衝溶液 B とがそれぞれ混合し酸化反応が促進される。フローインジェクション分析装置においては、当該反応管 12 の長さを調節することにより反応時間を容易にコントロールすることができる。また、当該反応管 12（特に下流側）を温度調節器 16 内に設けることにより、反応温度を調節することも可能である。

【0048】

また、上述したように各試薬はそれぞれ試薬バック 8 に封入されていることが好ましい。

【0049】

さらに、それぞれの流通管には、試薬の流量を調節する機構が設けられている（図示せず）。従って、それぞれの流通管を流れる溶液の pH や濃度等により、それぞれの流通管の流量を調節することによって、発色試薬が最も発色し易い条件を容易に作り出すことができる。

【0050】

反応管 16 は吸光光度測定手段 5 として機能する吸光光度計 17 に接続されており、当該吸光光度計 17 でサンプル S の吸光度が測定される。吸光度が測定されたサンプルは排出管 18 より排出される。

【0051】

吸光光度計 17 には、金属検出ブザー W などを設置してもよい。当該金属検出ブザー W は、予め設定した吸光度以上の吸光度を測定した場合にはブザー音を発するようになっており、当該ブザーを設けることにより、ほぼリアルタイムで金属が検出されたことを認知することができる。

【0052】

さらにまた、当該金属検出ブザーを用いるとともに、コンピュータ PC 制御によって、薬品流通管 100 に予め設けておいたストッパー 20 を作動させて、金属が検出された薬品の供給を遮断することも可能である。

【0053】

また、図 2 における吸光光度測定手段 5 に代えて蛍光光度測定手段（例えば蛍光光度計）を用いてもよい。

【0054】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0055】

【実施例】

（実施例 1）

前記図 2 に示す本発明の検出装置を用いて、半導体製造工程において用いられる濃硫酸溶液中に、それぞれ鉄（ $\text{Fe}^{3+}$ ）を 3 ppb、6 ppb、9 ppb、12 ppb 含有せしめ、この 4 種類の濃硫酸溶液について鉄の検出を行った。測定条件を以下に示す。

【0056】

測定条件

1 回のサンプル量；20  $\mu\text{l}$ 

キャリア溶液；硫酸塩溶液

発色試薬；N，N-ジメチル-p-フェニレンジアミン

酸化剤；過酸化水素

緩衝液；酢酸緩衝液

キャリア溶液（C）、酸化剤（O）、発色試薬（R）、及び緩衝液（B）の混合比；1：

1：0.5：0.5

検出波長；510 nm

10

20

30

40

50

(8)

JP 2004-163191 A 2004.6.10

## 測定結果

測定結果を図3に示す。

【0057】

図3からも明らかなように、含有される鉄の濃度と吸光度とは比例関係にあり、このことから鉄の検出が充分に可能であることが分かった。

【0058】

## 【発明の効果】

以上に説明したように、本発明の方法および装置によれば、薬品から一定時間毎にサンプルを採取するとともに、当該サンプルを中和させてから発色試薬を用いて吸光度測定を行うので、薬品が中性溶液、あるいは強酸、弱酸、強アルカリ、弱アルカリであっても金属の検出が可能となる。また、この方法によれば全ての工程をインラインで行うことが出来るため、フローインジェクション分析法を適応することができ、リアルタイムで金属の存在を確認することができる。

10

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法の工程を説明するフローチャート図である。

【図2】本発明の検出装置の概略構成図である。

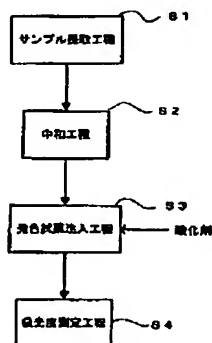
【図3】本発明の検出装置を用いた場合の検出結果を示す図である。

## 【符号の説明】

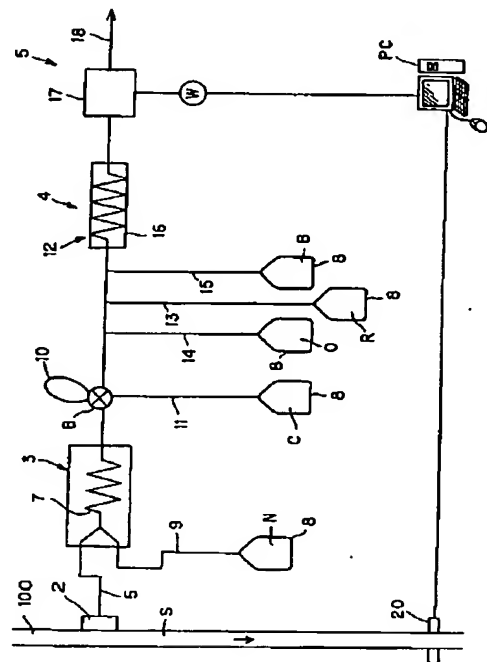
- 1 金属の検出装置
- 2 サンプル採取手段
- 3 中和手段
- 4 反応手段
- 5 吸光度測定手段

20

【図1】



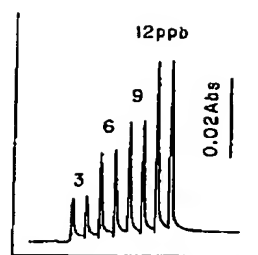
【図2】



(9)

JP 2004-163191 A 2004.6.10

【図 3】



鉄標準液のシグナル (高濃度域)

(10)

JP 2004-163191 A 2004.6.10

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

G O I N 33/20

G O I N 35/08

F I

G O I N 31/22 1 2 1 D

G O I N 31/22 1 2 2

G O I N 33/20 K

G O I N 35/08 C

テーマコード (参考)

F ターム (参考) 2G043 AA03 BA01 BA02 CA03 DA02 EA01 EA13  
2G054 AA02 BB05 CA10 CE02 CE08 EA03 EA04 GA04 JA00 JA07  
2G055 AA30 BA01 BA16 CA04 CA06 CA07 CA09 DA02 EA07 EA08  
FA02 FA09  
2G058 AA01 DA01 EA10 GA06 GE02 GE10